

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-083031

(43)Date of publication of application : 13.04.1988

(51)Int.Cl.

C07B 35/02  
B01J 23/44  
B01J 27/232  
C07B 35/04  
C07B 41/02  
C07C 29/17  
C07C 33/025  
C07D209/08

(21)Application number : 61-227839

(71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 26.09.1986

(72)Inventor : IMAI YASUO  
MATSUO TOSHIKI

## (54) PRODUCTION OF DEHYDROGENATION REACTION PRODUCT OR HYDROGENATION REACTION PRODUCT

## (57)Abstract:

PURPOSE: To circulate a catalyst dispersion through a reaction system for use, by carrying out dehydrogenation or hydrogenation reaction using a Pd based solid catalyst, introducing a reaction solution into a filtering machine capable of automatically discharging filter cakes in a hermetically sealed system to separate the catalyst and washing the catalyst with a reaction solvent.

CONSTITUTION: Dehydrogenation reaction e.g. cycloalkene ring  $\rightarrow$  aromatic ring, or hydrogenation reaction, e.g. acetylene alcohol  $\rightarrow$  olefin alcohol, is carried out in the liquid phase in the presence of a Pd based solid catalyst and the resultant reaction solution is introduced into a filtering machine capable of automatically discharging filter cakes in a hermetically sealed system to separate the catalyst, which is then washed with a reaction solvent and prepare a catalyst dispersion. The resultant catalyst dispersion is then circulated through the reaction system for use. A recovered reaction solvent by distilling the filtrate is economically used as the reaction solvent. Catalyst loss, danger of ignition, deterioration in reaction yield in repeated use, etc., can be suppressed and handling of the sludgelike filter cakes can be avoided. The catalyst life is prolonged at the same time.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-83031

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月13日

C 07 B 35/02  
B 01 J 23/44  
27/232  
C 07 B 35/04  
41/02  
C 07 C 29/17  
33/025  
C 07 D 209/08

7457-4H  
Z-7918-4G  
Z-6750-4G  
7457-4H  
7457-4H  
7457-4H  
7457-4H  
7306-4C

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 脱水素反応物又は水素添加反応物の製造法

⑯ 特 願 昭61-227839

⑰ 出 願 昭61(1986)9月26日

⑱ 発 明 者 今 井 康 夫 山口県下松市生野屋519-7  
⑲ 発 明 者 松 尾 利 昭 東京都世田谷区上北沢4-20-23  
⑳ 出 願 人 日本ゼオン株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

# 明 細 書

## 1 発明の名称

脱水素反応物又は水素添加反応物の製造法

## 2 特許請求の範囲

1 原料化合物の脱水素反応又は水素添加反応をパラジウム系固体触媒の存在下に液相で実施した後、密閉系で伊降の自動排出が可能な伊過機に反応液を導入して触媒を伊降として分離し、次いで伊降を反応溶剤で洗浄して触媒分散液を調整し、それを反応系に循環使用することを特徴とする脱水素反応物又は水素添加反応物の製造法。

## 3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は脱水素反応物又は水素添加反応物の製造法に関し、さらに詳しくは、パラジウム系固体触媒の存在下に原料化合物の脱水素反応又は水素添加反応を行なう方法に関する。

(従来技術)

従来よりパラジウム系固体触媒の存在下に原料化合物の脱水素反応又は水素添加反応を行なう方

法が知られている。脱水素反応としては、例えばシクロアルケン環を芳香族環にする方法(特開昭54-19971号、同56-103160号等)が挙げられ、又、水素添加反応としては、例えばアセチレンアルコールやアルキニルアルコールを部分水添して対応するオレフィンアルコールにする方法(特公昭27-1280号、特開昭56-12326号、同51-110507号、同60-97937号等)やシクロアルケノンをシクロアルカノンにする方法(特公昭55-12883号等)などが挙げられる。

これらの反応において一度使用した触媒を再使用するにあたっては、一般に伊過等の操作で触媒を反応系から外部に取り出した後、反応器内に再度投入する方法がとられている。

しかし、この方法では(1)触媒を伊過により取り出し反応器に投入する工程で5%程度のロスが発生する、(2)ヘドロ状の伊降のハンドリングが必要である、(3)触媒を外部に取り出すため大気との接触によって発火の危険性がある、(4)触媒の寿命が

低下する、回繰り返えし使用時の反応収率が低下する等の問題があった。

(発明が解決しようとする問題点)

そこで本発明者らはこれらの問題点を解決すべく鋭意検討の結果、パラジウム系固体触媒を用いた脱水素又は水素添加反応及び触媒の回収、再利用の工程を密閉系で行なうことにより前記(1)~(4)の欠点を解決できることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

(問題点を解決するための手段)

かくして本発明によれば、原料化合物の脱水素反応又は水素添加反応をパラジウム系固体触媒の存在下に液相で実施した後、密閉系で浮遊の自動排出が可能な浮遊機に反応液を導入して触媒を浮遊として分離し、次いで浮遊を反応溶剤で洗浄して触媒分散液を調整し、それを反応系に循環使用することを特徴とする脱水素反応物又は水素添加反応物の製造法が提供される。

本発明におけるパラジウム系固体触媒を用いた脱水素反応又は水素添加反応は通常行なわれてい

ボン、パラジウム黒、コロイドパラジウム、パラジウム-炭酸カルシウム、パラジウム-硫酸バリウム、パラジウム-シリカゲル、パラジウム-酸化アルミニウム等が挙げられる。

本発明の反応溶剤は、反応生成物に対し不活性であれば特に制限されず、通常、脱水素又は水素添加反応において用いられているものであれば構わない。

また、反応時間、反応温度、圧力、触媒の添加量等の反応に係わる種々の条件は、各反応ごとに異なるものであり、適宜選択される。

本発明において脱水素又は水素添加反応及び触媒の回収、再利用の工程は密閉系で実施される。反応終了後、固体触媒を含む反応生成液は浮遊機に導入され、触媒が浮遊として分離される。使用される浮遊機は密閉系で浮遊の自動排出が可能なものであり、例えば、浮遊を掻き取り装置によって掻き落とし、更に浮遊機内に設けられたスクレーパーで浮遊槽外に排出することが可能なもので、具体的にはミウラ化学装置株式のA型ウル

トラフィルターの一種である。脱水素反応の具体例としては、例えばパラジウム-カーボン触媒の存在下に4-ヒドロキシキノリンを合成する方法(米国特許第2558211号)、パラジウム-カーボン触媒の存在下に4-オキソ-4,5,6,7-テトラヒドロインドールを4-ヒドロキシインドールにする方法(特開昭54-19971号、同56-103160号)等が挙げられる。また、水素添加反応としては、パラジウム-炭酸カルシウム触媒の存在下にアセチレンアルコールまたはその誘導体をアリルアルコールやオレフィンアルコールにする方法(特公昭27-1280号、特開昭56-12326号、同51-110507号、同60-97957号等)、パラジウム-カーボン触媒の存在下にシクロペンタノン誘導体をシクロペンタノン誘導体にする方法(特公昭55-12885号)等が挙げられる。

本発明において用いられるパラジウム系固体触媒はパラジウムを触媒活性成分として含有するものであり、その具体例としてはパラジウム-カー

ボン、パラジウム黒、コロイドパラジウム、パラジウム-炭酸カルシウム、パラジウム-硫酸バリウム、パラジウム-シリカゲル、パラジウム-酸化アルミニウム等が挙げられる。

かくして触媒を浮遊した後、浮遊液を蒸留することにより反応溶剤が回収される。また不揮発留分の反応生成物は蒸留、晶析等の操作を行なうことにより得ることができる。

浮遊として回収された触媒は反応溶剤で洗浄され、触媒分散液に調整される。この際、反応溶剤として回収した溶剤を用いると経済性の点で好ましい。かくして調整された触媒分散液は再び反応系内に導入され、循環使用される。

以下に本発明の一具体例を図面により説明する。

第1図において、反応器2に設けられた管1より原料及び管11より触媒分散液がそれぞれ反応器2に供給され脱水素反応又は水素添加反応が行なわれる。反応生成液は管3より浮遊機4に導入され、触媒が浮遊として分離される。浮遊液は管5より蒸留器6に移され、蒸留を行なうことにより管7から溶剤を回収する。溶剤蒸留後、非揮発留分は精製工程に供給され、そこで晶析、蒸留等の

手法によって目的生成物が管10より得られる。回収溶剤は管7より伊過機4に投入され、伊滲として残留している触媒を洗浄することにより触媒分散液が調製され、管11を経て反応器2に投入される。

#### (発明の効果)

かくして本発明によれば、従来技術に比較して(1)触媒のロスが抑えられる、(2)ヘドロ状の伊滲のハンドリングを回避しうる、(3)触媒の発火の危険性を抑えられる、(4)触媒の寿命が長くなる、(5)繰り返し使用時の反応収率の低下を抑えることができる。

#### (実施例)

以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例及び比較例中の部及び多はとくに断りのないかぎり重量基準である。

##### 実施例1

4-オキシインドール60部、10多パラジウム-カーボン触媒12部、溶媒としてブチルセロソルブ1000部を仕込み、170℃で8時間脱

かかる操作を繰り返えし、30バッチの運転を行なったが、触媒の劣化による反応収率及び反応速度の低下はなかった。

##### 実施例2

3-ヘキシン-1-オール100部、リンドラ-触媒(5多Pd/CaCO<sub>3</sub>)2部、溶媒としてヘキサン100部を仕込み、20℃で常圧、攪拌下、水素ガスを供給しながら10時間で部分水素添加反応を実施し、シス-3-ヘキセン-1-オールを合成した。反応終了後、水素を窒素で置換した後、加圧葉状伊過機(ミウラ化学装置物製、H型ウルトラフィルター-HORS型)に導入し伊過した。伊過器内の伊布面に伊滲として回収された触媒は伊滲掻き取り装置により掻き落され、伊過器底部のスクリュ-コンペアー上に堆積した。伊液は蒸留器に移され、ヘキサン回収蒸留後、非揮発留分を別の蒸留器に移し、シス-3-ヘキセン-1-オールの蒸留を実施し、収率97%で生成物を得た。

蒸留により回収したヘキサンの、コンペアー上

水素反応を実施し、4-ヒドロキシインドールを合成した。次に反応生成液を加圧葉状伊過機(ミウラ化学装置物製、H型ウルトラフィルター-HORS型)に導入し伊過した。伊過機内の伊布面に伊滲として回収された触媒は伊滲掻き取り装置により掻き落され、伊過機底部のスクリュ-コンペアー上に堆積した。伊液は蒸留器に移され、蒸留によりブチルセロソルブを回収した後、非揮発留分を別の容器に移して晶析を行ない、収率80%で生成物を得た。

一方、蒸留により回収したブチルセロソルブを伊過機に供給し、コンペアー上に堆積した触媒を洗浄して触媒液を調製し、反応器内に流し込んだ。この際、スクリュ-コンペアーを排出方向とは逆方向に回転させることにより、触媒を溶剤中に分散させ、移送ラインの閉塞を防止した。

次に、回収触媒調製液の入った反応器内に4-オキシインドールを投入し、上記と同様に脱水素反応を実施した。得られた4-ヒドロキシインドールの収率は80%であった。

に堆積した触媒を洗浄して触媒液を調製し、反応器内に流し込んだ。移送方法は実施例1と同様の方法で行った。

次に、回収触媒調製液の入った反応器内に3-ヘキシン-1-オールを投入し、上記と同様に部分水素添加反応を実施した。得られた3-ヘキシン-1-オールの収率は97%であった。かかる操作をくり返えし、30バッチの運転を行ったが、触媒の劣化による反応収率、及び反応速度の低下はなかった。

##### 比較例1

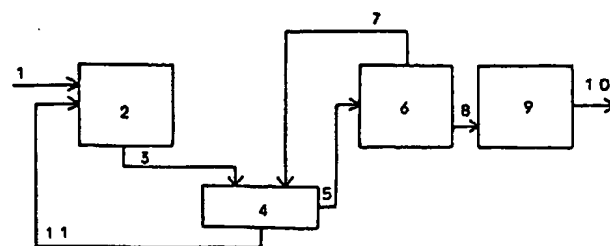
伊過後の触媒を反応系外に取り出し、この回収触媒を溶剤と共に再度反応器内に投入すること以外は実施例1と同様に操作を行なった。その結果、反応収率は2バッチ目で75%、3バッチ目で67%、4バッチ目で50%と、操作を繰り返えすに従い低下し、触媒の寿命が短くなっていた。また、触媒を系外に取り出し反応器内に投入する工程において触媒がヘドロ状のためハンドリングに多大な労力を費やしたうえに、触媒の一部が器内

に付着して回収率が5割程低下した。さらに、回収触媒は水素により還元されている為、空気中で乾燥すると発火の危険性があり、直ちに水中に浸す等の処置が必要であった。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施形態を示すフローシートである。

- |          |          |
|----------|----------|
| 2 …… 反応器 | 4 …… 伊過機 |
| 6 …… 蒸発器 | 9 …… 精製器 |



第 1 図

特許出願人 日本ゼオン株式会社